

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 677 592 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95105427.9**

51 Int. Cl.⁸: **C23C 4/18**

22 Anmeldetag: **11.04.95**

30 Priorität: **14.04.94 DE 4412795**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.95 Patentblatt 95/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT PT

71 Anmelder: **Grillo-Werke AG**
Weseler Strasse 1
D-47169 Duisburg (DE)

72 Erfinder: **Spriestersbach, Jochen, Dr.**
Jungholzweg 18
D-53340 Meckenheim (DE)
Erfinder: **Schulz, Wolf-Dieter, Dr.**
Erlweinstrasse 1c
D-01069 Dresden (DE)
Erfinder: **Seidel, Manfred**
Anton Graff Strasse 21
D-01309 Dresden (DE)

74 Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al**
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner,
Deichmannhaus (Bahnhofsvorplatz)
D-50667 Köln (DE)

54 **Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen.**

57 Das Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen, insbesondere aus Zink, Aluminium und deren Legierungen besteht darin, daß die Spritzschichten nach dem Aufspritzen mit einem einkomponentigen, luftfeuchtigkeitshärtenden Polyurethanharz beschichtet werden.

EP 0 677 592 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen, insbesondere aus Zink, Aluminium und deren Legierungen.

Thermische Spritzschichten spielen in der Oberflächenveredlung von Metallen, aber auch von Kunststoffen, Beton, Pappe etc. eine wichtige Rolle. So verbessern sie unter anderem die Temperaturbeständigkeit, das Verschleißverhalten und die elektrische Leitfähigkeit der Substratmaterialien.

Die EP-US 0 451 512 beschreibt ein Verfahren zum Beschichten von Schaufeln einer rotierenden, thermischen Maschine, wobei im Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren eine spezielle Schutzschicht auf die Schaufeln aufgetragen wird. Diese Schicht kann anschließend eine Deckschicht aus Polyurethan-Reaktionslack auf Kunststoffbasis erhalten. Hier soll die Oberflächenrauigkeit herabgesetzt werden. Bedingung ist, daß dieser Lack keine hohe und lange Einbrenntemperatur benötigt. Es werden daher vorzugsweise Zweikomponentenlacke verwendet; vgl. Spalte 5, Zeile 52 bis Spalte 6, Zeile 6. Es geht um das Reduzieren der Oberflächenrauigkeit und nicht um die Haftfestigkeit der im Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren aufgetragenen Schicht.

Die DE-PS 38 25 200 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffteilen, bei welchem die auf die aufgerauhte Kunststoffoberfläche aufgespritzte Metallschicht mit einem Kunststoff imprägniert wird. Gemäß Anspruch 8 kann dieser Kunststoff ein dünnflüssiges Polyurethansystem sein. Durch diese Maßnahme wird eine einwandfreie Haftung des aufgespritzten Metalls auf dem Kunststoff gewährleistet, eine hohe spezifische Leitfähigkeit hergestellt und ein sicherer Schutz gegen äußere mechanische Angriffe garantiert; vgl. Spalte 1, Zeilen 61 bis 65. Gleichzeitig vermittelt jedoch die DE-PS 38 25 200 die Lehre, daß die Übertragung des Flammspritzens von Metallen auf Metalle auf die Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen zu erheblichen Schwierigkeiten führt; vgl. Spalte 1, Zeilen 41 bis 46.

Das thermische Spritzen von beispielsweise Zink, Aluminium und deren Legierungen, beispielsweise mit Magnesium, stellt unter Baustellenbedingungen oft die einzige Möglichkeit des Korrosionsschutzes durch Metallüberzüge dar, da andere Verfahren wie Feuerverzinken und Galvanisieren vor Ort kaum möglich sind. Die Herstellung thermischer Spritzüberzüge auf Metallen erfordert die qualitätsgerechte Ausführung meist folgender Technologieschritte: Entfetten, Strahlen, Aufspritzen und im allgemeinen eine Nachbehandlung. Dabei sind die Reinheit und die Rauheit der Oberfläche des Substrates von besonderer Bedeutung. Meist wird gefordert, daß ein Normreinheitsgrad Sa 3

nach DIN 55928, Teil 4 erreicht wird und daß die mittlere Rauheit R_z mindestens 25 μm beträgt. Eine gewisse Scharfkantigkeit des Profils ist oftmals notwendig.

5 Je nach Spritzwerkstoff und Substrat werden verschiedene Spritzverfahren angewendet, zum Beispiel das Flammspritzen, das Lichtbogenspritzen und das Plasmaspritzen, da diese verschiedenen Verfahren unterschiedliche Temperaturen erzeugen, die für das Aufschmelzen des Spritzwerkstoffes notwendig sind.

10 Optimal hergestellte Schichten weisen dabei Haftfestigkeiten von 20 bis 50 MPa auf. Die Spritzschichten sind je nach Dicke und Spritzart mehr oder minder dicht. Um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, weisen sie meist Dichten von 100 bis 300 μm Dicke auf.

15 Während die an thermische Spritzschichten gestellten Beständigkeits-Anforderungen durch das jeweilige Spritzmaterial im allgemeinen erfüllt werden, läßt in der Praxis sehr oft die Haftfestigkeit der thermischen Spritzschichten auf Metallen zu wünschen übrig. Die Ursache hierfür sind oft Fehler in der Oberflächenvorbereitung oder auch beim Spritzen selbst. Insbesondere für den Korrosionsschutz, der möglichst 30 und mehr Jahre beständig sein soll, sind derartige Fehler von großer Bedeutung. Das gleiche gilt für Beschichtungen mit Metalloxiden und Hartstoffen, an die hohe Anforderungen betreffs mechanischer Beständigkeit gestellt werden.

20 Es bestand somit die Aufgabe, die Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten nachhaltig zu verbessern und damit die Qualität der erzielten Überzüge zu erhöhen.

25 Diese Aufgabe konnte jetzt überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß die Spritzschichten nach dem Aufspritzen mit einem einkomponentigen, luftfeuchtigkeitshärtenden Polyurethanharz beschichtet werden.

30 Einkomponentige, luftfeuchtigkeitshärtende Polyurethanlacke wurden bisher ausschließlich verwendet, um stark verrostete bzw. korrodierte Stahluntergründe zu behandeln, wobei offensichtlich die Restfeuchte im Untergrund gebunden und Rostreste auf der Stahloberfläche verfestigt werden. Diese einkomponentigen Polyurethanlacke kommen im allgemeinen als niedrigviskose Lösungen in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung, die in der Lage sind, Spalten, Überlappungen und strukturierte Untergründe durch gute Kriechfähigkeit zu erfassen.

35 Ein einkomponentiger, luftfeuchtigkeitshärtender Polyurethanlack wird beispielsweise von der Firma Steelpaint GmbH, Kitzingen angeboten.

40 Versuche der Anmelderin, andere typische Grundierungen für den Korrosionsschutz einzusetzen, haben zu keinen entsprechenden Ergebnissen

geführt. Als Beispiele hierfür seien genannt Alkydharze, Epoxyharze oder PVC-Harze.

Es gibt bisher keine eindeutige Erklärung für diese Ergebnisse, jedoch spricht einiges dafür, daß die Urethangruppen des eingesetzten Lackes in der Lage sind, mit Hydroxylgruppen zu reagieren, wobei nicht nur Reste von Feuchtigkeit gebunden werden, sondern auch feste Bindungen zwischen dem aufgespritzten Metall und dem Polyurethanharz entstehen. Es sind auch keine großen Mengen notwendig. Es genügt vielmehr, eine sehr dünne Schicht aufzutragen, die in die Poren des Spritzmetalls eindringt, ohne einen geschlossenen Film zu bilden. Diese dünnen Schichten können beispielsweise aufgetragen werden durch Streichen, Rollen oder Sprühen, wobei jedoch zu vermeiden ist, daß ein meßbarer Schichtaufbau stattfindet. Nach der Aushärtung dieses Urethanlackes können dann alle üblichen Beschichtungssysteme aufgetragen werden, die sich mit Polyurethanharzen vertragen.

Die Haftfestigkeit erhöht sich durch die erfindungsgemäße Behandlung bei Spritzzink und Spritzaluminiumschichten etwa um den Faktor 3. Bei keramischen Schichten, beispielsweise aus Aluminiumoxid, erhöht sich die Haftfestigkeit bis auf etwa 20 bis 25 MPa.

In den nachfolgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Beispiel 1

Ein entfettetes Werkstück aus Stahl wird mittels Druckluftstrahlen bis zum Säuberungsgrad Sa 3 und einer mittleren Rauhtiefe R_z von 45 μm vorbereitet. Anschließend wird das so vorbereitete Werkstück von anhaftenden Strahlverunreinigungen so gut wie möglich mittels Druckluft gesäubert und mit einer 150 μm dicken Spritzschicht aus Zink versehen. Die vorgenommenen Haftfestigkeitsmessungen mittels Stirnabzug ergeben Werte zwischen 5 und 7 MPa. Anschließend wird die Spritzmetallschicht mit einem normalen, handelsüblichen niedrigviskosen 1K-PUR-Beschichtungsstoff dünn mittels Pinselauftrag so beschichtet, daß kein meßbarer Schichtaufbau stattfindet. Nach Aushärtung der Beschichtung beträgt die Haftfestigkeit der Spritzmetallschicht, gemessen nach dem gleichen Verfahren, 15 bis 20 MPa.

Beispiel 2

Ein entfettetes Werkstück aus Stahl wird mittels Druckluftstrahlen bis zum Säuberungsgrad 2,5 und einer mittleren Rauhtiefe R_z von 25 μm vorbereitet. Anschließend wird auf die nicht weiter gesäuberte Oberfläche eine 100 μm dicke keramische Al_2O_3 -Schicht mittels Pulverflammspritzen aufgebracht. Die vorgenommenen Haftfestigkeits-

messungen ergeben 12 MPa. Anschließend wird die keramische Spritzschicht mit einem normalen, handelsüblichen 1K-PUR-Beschichtungsstoff dünn mittels Druckluftspritzen beschichtet. Nach Aushärtung der Beschichtung beträgt die Haftfestigkeit der Spritzkeramikschrift mehr als 25 MPa.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch eine einfache Nachbehandlung die Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten zuverlässig und bedeutend erhöht wird, so daß die Lebensdauer der darauf aufgetragten weiteren üblichen Beschichtungssysteme ebenfalls deutlich erhöht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen, insbesondere aus Zink, Aluminium und deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzschichten nach dem Aufspritzen mit einem einkomponentigen, luftfeuchtigkeitshärtenden Polyurethanharz beschichtet werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz als niedrigviskose Lösung in organischen Lösungsmitteln aufgetragen wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Spritzschichten nach dem Aushärten des Polyurethanharzes übliche Beschichtungssysteme aufgetragen werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y,D	DE-C-38 25 200 (AEG ISOLIER- UND KUNSTSTOFF) * Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 13; Ansprüche 1,8 *	1	C23C4/18
Y	ADHASION, Bd. 32, Nr. 10, Oktober 1988 MUNCHEN,DE, Seiten 13-19, XP 000023533 JURGEN FOCK 'feuchtigkeitshartende polyurethanklebstoffe'	1	
A	* Seite 19, Spalte 2 - Spalte 3 *	2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7 no. 14 (C-146), 20. Januar 1983 & JP-A-57 171472 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO) 22. Oktober 1982, * Zusammenfassung *	1	
A	DE-A-35 31 892 (NIPPON STEEL CORP) * Anspruch 1 *	1	
A	FR-A-1 115 121 (SCHNEIDER-WERKE) * Seite 1, Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 22; Anspruch 1 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C C08G
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16 no. 43 (C-0907), 4. Februar 1992 & JP-A-03 249187 (HINO MOTORS) 7. November 1991, * Zusammenfassung *	3	
A	FR-A-1 355 378 (METALLURGIK GESELLSCHAFT FÜR METALLURGISCHE PRODUKTE) * Seite 1, Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1,2 *		
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18. Juli 1995	Elsen, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 5427

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 125 582 (HENKEL) * Seite 9, Zeile 12 - Zeile 29; Anspruch 1 * ---		
A	EP-A-0 143 360 (BGB-GESELLSCHAFT REINMAR JOHN RAINER-LEO MEYER) * Seite 4, Zeile 6 - Zeile 17; Anspruch 1 * ---		
A	EP-A-0 351 728 (TEROSON) * Seite 4, Zeile 11 - Zeile 18; Anspruch 1 * ---		
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-35904b c19 & JP-A-54 040 885 (IWASAKI ELEC) , 31.März 1979 * Zusammenfassung * ---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11 no. 365 (C-460) ,27.November 1987 & JP-A-62 136276 (TOHO KASEI) 19.Juni 1987, * Zusammenfassung * ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DE-A-21 21 167 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Seite 2, Absatz 2 * -----	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18.Juli 1995	Elsen, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			